



(19) **UA** (11) **54 494** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 51/50, 55/14**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99095051, 09.02.1998

(24) Дата начала действия патента: 17.03.2003

(30) Приоритет: 12.02.1997 DE 197 05 329.7

(46) Дата публикации: 15.03.2003

(86) Заявка РСТ:
РСТ/EP98/00703, 19980209

(72) Изобретатель:

Раульс Маттиас, DE,
Бауманн Дитер, DE,
Вистуба Херманн, DE,
Отто Бернхард, DE

(73) Патентовладелец:

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

(54) ПРОДУКТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение касается способа получения кристаллизатов дикарбоновых кислот из раствора, содержащего по крайней мере одну органическую дикарбоновую кислоту, путем добавления к раствору перед началом кристаллизации или во время кристаллизации по крайней мере одного анионного полиэлектролита с молекулярной

массой не менее 2000.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 3, 15.03.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **54 494** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 51/50, 55/14**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99095051, 09.02.1998

(24) Effective date for property rights: 17.03.2003

(30) Priority: 12.02.1997 DE 197 05 329.7

(46) Publication date: 15.03.2003

(86) PCT application:
PCT/EP98/00703, 19980209

(72) Inventor:

Rauls Matthias, DE,
Baumann Dieter, DE,
Wistuba Hermann, DE,
Otto Bernhard, DE

(73) Proprietor:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE

(54) **dicarboxylic acid crystallizates**

(57) Abstract:

The invention relates to a method of producing dicarboxylic acid crystallizates from a solution containing at least one organic dicarboxylic acid, wherein at least one anionic polyelectrolyte with a molar mass of at least 2.000 is added to the solution before or during

crystallization.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 3, 15.03.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **54 494** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 51/50, 55/14**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99095051, 09.02.1998

(24) Дата набуття чинності: 17.03.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 12.02.1997 DE 197 05 329.7

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.03.2003

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/EP98/00703, 19980209

(72) Винахідник(и):

Раульс Маттіас , DE,
Бауманн Дітер , DE,
Вістуба Херманн , DE,
Отто Бернхард , DE

(73) Власник(и):

БАСФ АКЦІЄНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

(54) ПРОДУКТИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу одержання
кристалізаторів дикарбонічних кислот із розчину, що
містить принаймні одну органічну дикарбонічну

кислоту, шляхом додавання до розчину до початку
кристалізації або під час кристалізації принаймні
одного аніонного поліелектроліту з молекулярною
масою не менше 2000.

Опис винаходу

Даний винахід стосується способу одержання кристалізаців дикарбонових кислот, у першу чергу сипких і придатних для збереження кристалізаців дикарбонових кислот, а також сипких і придатних для збереження кристалізаців дикарбонових кислот. Крім того, винахід стосується використання одного або декількох аніонних поліелектролітів при одержанні кристалізаців дикарбонових кислот.

Кристалізовані дикарбонові кислоти, серед яких головне місце займає адипінова кислота, являють собою широко поширений вихідний матеріал для хімічного синтезу, наприклад для одержання полімерів, головним чином поліамідів. Для того, щоб забезпечити проведення підготовчих операцій і переробку, дикарбонові кислоти, як правило, кристалізують із метою одержання кристалічних порошків (кристалізаців). Однак при цьому кристалізати не повинні мати дуже вже дрібний середній розподіл по розмірах кристалів для того, наприклад, щоб зменшити або взагалі виключити утворення пилу на підготовчих операціях.

Однак такі кристалізати відрізняються здатністю до злежування в більш великі кристаліти при більш-менш тривалому збереженні їх у насипному вигляді. У зв'язку з цим вивантаження з великих ємностей, призначених для транспортування або для збереження, наприклад, вивантаження з великих мішків або бункерів, частіше всього стає можливим тільки після додавання значних механічних зусиль для здрібнювання злежалих кристалізаців. Ця обставина приводить, наприклад при використанні адипінової кислоти, до небажаних додаткових витрат і втрат часу.

Адипінова кислота кристалізується з чистих розчинів звичайно у вигляді тонких пластиночек, які відрізняються великою поверхнею контакту, і внаслідок цього стає можливим хороше зчеплення сусідніх кристалів за рахунок ефектів адгезії між окремими поверхнями контакту. Кристалізати адипінової кислоти описані, наприклад, у роботі R.J.Davey і Інш., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (23), 3461-3466 (1992).

У вищезгаданому літературному джерелі вказується, що поверхня кристалів чистої адипінової кислоти визначається переважно кристалографічними поверхнями, орієнтованими в {100}-напрямку, і їх фізичні властивості визначаються розташованими в них гідрофільними карбоксильними групами. Якщо дві таких {100}-поверхні контактують один з одним, то між ними відразу виникає слабка адгезійна взаємодія за рахунок утворення містків із водневих зв'язків. І тоді в присутності майже незначних кількостей води при більш-менш тривалому збереженні між кристалами формується більш стабільний кристалічний місток. Утворення таких кристалічних містків і лежить в основі описаного вище ефекту злежування кристалізаців.

Ще один недолік кристалізаців адипінової кислоти полягає в тому, що кристалічні пластиночки, що утворилися, дуже тонкі. Тонкі кристалічні пластиночки дуже легко ламаються в ході їх одержання й у процесі їх переробки, створюючи при цьому тонкодисперсну складову, присутність якої звичайно небажана. Досвід показує, що в основі погіршення сипкості частіше всього лежить зв'язане з цим розширення розподілу по розмірах кристалів, до того ж тонкодисперсна складова приводить до утворення пилу при переробці, що може викликати втрати продукції, а у відповідних випадках з'являється і необхідність у проведенні дорогих заходів щодо забезпечення техніки безпеки.

Рівень техніки включає ряд фізичних і хімічних способів, що дозволяють запобігти процесу злежування. Так, наприклад, при збереженні адипінової кислоти в бункері через неї безупинно пропускають невеликі кількості сухого газу. Оскільки з цим потоком газу відбувається практично повне винесення постійно присутніх слідів вологи, утворення міжкристалічних містків в основному припиняється і тоді в значній мірі запобігається злежування.

Однак недолік цього способу, полягає в тому, що його лише з трудом можна застосовувати на контейнерах для транспортування, особливо якщо мова йде про великі мішки.

Ще один спосіб запобігання сильної міжкристалічної адгезії полягає в нанесенні на кристали покриттів із засобів, що гідрофобізують. Так, наприклад, у заявці на патент ФРН № А-1618796 описуються численні способи, за допомогою яких у результаті нанесення монокарбонових кислот на кристали адипінової кислоти їх поверхня гідрофобізується, і в результаті цього з'являється можливість запобігання утворення міжкристалічних містків. Недоліком цього способу є необхідність додавання до адипінової кислоти від 20 до 100 мільйонних часток жирних кислот, що залишаються в кінцевому продукті, а це робить його непридатним для використання в процесах із високими вимогами по чистоті. Крім того, цей спосіб вимагає включення додаткової технологічної операції в процес одержання адипінової кислоти.

Заявка на патент США № А-5296639 стосується способу очищення адипінової кислоти шляхом кристалізації, при якій морфологія кристалів модифікується таким чином, щоб відбулося зменшення поглинання забруднень під час кристалізації. З цією метою додають, наприклад, капронову кислоту або деякі поверхневоактивні речовини, наприклад, додецилсульфат натрію, додецилсульфонат натрію або додецилбензолсульфонат натрію. Недоліком цього способу виявляється те, що для досягнення бажаного ефекту ці адитиви треба додавати в кількостях, які звичайно лежать у межах від більш 100 мільйонних часток до 3%. У результаті цього продукт виявляється як правило неприпустимо забрудненим. На додаток до цього при підживленні за рахунок повернення в процес розчинника (як правило це вода) застосування поверхнево-активних речовин приводить до піноутворення в установках, що як правило приводить до ускладнень або навіть до неможливості використання цього методу для конкретного технічного процесу.

Згідно з викладеним задача даного винаходу полягає в розробці способу одержання кристалізаців дикарбонових кислот і в одержанні таких кристалізаців дикарбонових кислот, які були б позбавлені недоліків, відомих із рівня техніки. Першочерговою задачею винаходу була розробка відповідного способу одержання

кристалізація дикарбонових кислот, які зберігають хорошу сипкість і які навіть при тривалому збереженні в бункерах або ж у контейнерах для транспортування, наприклад, у великих мішках, не втрачають сипкості. Задача винаходу полягала також у тому, щоб одержати кристалізати дикарбонових кислот, які як у процесі їх одержання, так і на підготовчих операціях, при транспортуванні, до переробки або під час переробки не виявляють яскраво вираженої тенденції до утворення тонкодисперсних складових. Ще одна задача винаходу полягала в тому, щоб за рахунок відповідного способу одержати кристалізати дикарбонових кислот, які відрізняються високим ступенем однорідності і значною мірою вільні від забруднень супутніми речовинами або допоміжними засобами для кристалізації.

У такий спосіб було виявлено, що представлені вище задачі вирішуються за рахунок кристалізації дикарбонових кислот із розчину, до якого в якості допоміжного засобу для кристалізації доданий принаймні один аніонний поліелектроліт із молекулярною масою не менше 2000.

В результаті цього об'єктом винаходу є спосіб одержання кристалізація дикарбонових кислот із розчину, що містить принаймні одну органічну дикарбонову кислоту, шляхом додавання до розчину до кристалізації або під час кристалізації принаймні одного аніонного поліелектроліту з молекулярною масою не менше 2000.

Всі чисельні дані в рамках даного тексту відносяться до маси зазначеного в кожному випадку компонента, якщо спеціально не обговорено інше. Поняття "поліелектроліт" використовуване для простоти в рамках даного тексту, в усіх випадках відноситься до всього застосовуваного допоміжного засобу для кристалізації, тобто як до окремих поліелектролітів, так і до суміші, що містить не менше двох поліелектролітів.

Одержуваний згідно з даним способом кристалізація дикарбонової кислоти відрізняється хорошою сипкістю, здатністю до тривалого збереження без злежування, невисоким вмістом залишкової вологості перед операцією по висушуванню, а також збільшеним середнім розміром кристалів, який помітно перевищує розміри в кристалізатах, одержуваних звичайними способами.

Ще одна перевага даного винаходу полягає в тому, що при застосуванні високомолекулярного аніонного поліелектроліту в тому вигляді, як він визначений у рамках даного винаходу, на відміну від застосування низькомолекулярних сполук в якості допоміжних засобів для кристалізації, для досягнення бажаного ефекту достатні вже вкрай низькі концентрації, наприклад, декілька мільйонних частинок із розрахунку на весь розчин, що кристалізується. В результаті з бажаним ефектом одержують сипучий і здатний до тривалого збереження кристалізація, який у порівнянні з одержаними звичайними способами кристалізатами відрізняється більш великим середнім розміром кристалів і більш вузьким розкидом по розмірах кристалів, і відповідно до цього містить менші кількості тонкодисперсних складових.

При додаванні настільки малих кількостей допоміжних засобів для кристалізації, як це передбачено в рамках даного винаходу, в кристалізаті, на відміну від звичайних мономерних адитивів, залишається майже не обумовлена кількість допоміжних засобів для кристалізації і ця кількість забруднення не робить помітного негативного ефекту при подальшій переробці адипінової кислоти. Як правило частка допоміжного засобу для кристалізації в кристалізаті при реалізації згідно з винаходом способу не перевищує приблизно 20 мільйонних часток, переважно вона менше приблизно 10 мільйонних часток, і особливо переважно вона менше приблизно 5 мільйонних часток.

Низькі концентрації дозволяють до того ж виключити ускладнення, як, наприклад, такі, що викликається поверхневоактивними речовинами утворення піни на операціях технологічного процесу, зв'язаних із кристалізацією адипінової кислоти, а також на можливих подальших стадіях її переробки. Завдяки додаванню допоміжних засобів для кристалізації збільшення середнього розміру кристалів досягає п'ятдесятьох відсотків, і по візуальним даним при цьому утворюється менш дефектна кристалічна решітка. Ці ефекти приводять до збільшення твердості кристалізату і знижують його чутливість до стирання (зменшення частки тонкодисперсних складових на подальших стадіях технологічного процесу). Крім того, у такий спосіб поліпшується відділення води від свіжого кристалізату і досягається зв'язане з цим зниження залишкової вологості перед сушінням (сушіння йде легше).

В якості дикарбонових кислот для застосування в рамках даного винаходу можуть бути використані всі органічні дикарбонові кислоти. Мова при цьому йде в першу чергу про щавлеву кислоту, малонову кислоту, бурштинову кислоту, глутарову кислоту, адипінову кислоту, пімелінову кислоту, малеїнову кислоту, фумарову кислоту, а також про інші вищі насичені або ненасичені, розгалужені або нерозгалужені дикарбонові кислоти. Дикарбонові кислоти можуть відповідно містити й інші функціональні групи, наприклад, гідроксильні групи, або такі замісники, як, наприклад, атоми галогенів.

При реалізації відповідного винаходу способу краща форма виконання з використанням адипінової кислоти.

Відповідний винаходу спосіб одержання кристалізація дикарбонових кислот заснований на додаванні до розчину, що містить як мінімум дикарбонову кислоту, що кристалізується, не менше одного аніонного поліелектроліту з молекулярною масою 2000 і більш. Краще, щоб поліелектроліт мав молекулярну масу від приблизно 20000 до приблизно 2000000, причому в рамках даного винаходу перевага віддається молекулярним масам від приблизно 100000 до 500000. У найбільш кращому варіанті реалізації винаходу застосовують поліелектроліт із молекулярною масою від приблизно 200000 до приблизно 300000.

У ролі аніонного поліелектроліту придатна в принципі будь-яка макромолекула, до складу якої входить достатнє для одержання згідно з винаходом ефекту число аніонних груп. Мова при цьому йде як правило про аніонні групи, які розташовані на кінцевих ділянках молекули і/або в бічних відгалуженнях олігомерної або полімерної основи аніонного поліелектроліту.

Під терміном "аніонні" або "аніонні групи" у рамках даного винаходу розуміють не тільки такі функціональні групи, які переходять в аніонну форму тільки в результаті додавання сполуки з основними

властивостями, як правило, це відбувається з відщепленням протона, але і такі функціонально групи, які вже знаходяться в аніонній формі з відповідним для цього протіоном.

В якості протіонів придатні, наприклад, катіони металів. Особливо це стосується таких катіонів лужних металів, як, наприклад, літій, натрій або калій. В якості протіонів придатні також і іони четвертинного амонію, наприклад такі, що утворюються із сполук змінної природи в результаті їх протонування кислотами.

Однак у рамках даного винаходу перевага віддається застосуванню так називаних аніонних поліелектролітів, аніонні групи яких знаходяться у вигляді кислот, тобто не в нейтралізованому вигляді.

Згідно з даним винаходом переважно застосування таких аніонних поліелектролітів, які у водному розчині, переважно в самій воді, утворюють принаймні водні дисперсії, оскільки в рамках даного винаходу кристалізацію проводять переважно з водного розчину. Але краще, щоб аніонний поліелектроліт був розчинним у воді, причому під розчинністю у воді мається на увазі утворення молекулярно диспергованих розчинів аніонних поліелектролітів. Оскільки розчинність у воді аніонного поліелектроліту у всякому разі значною мірою визначається його аніонними групами, перевага віддається застосуванню таких аніонних поліелектролітів, що включають достатнє для забезпечення розчинності у воді число аніонних груп.

Однак не виключене застосування і таких аніонних поліелектролітів, число аніонних груп в яких недостатньо велике для переведення їх у водний розчин. Тоді молекули таких аніонних поліелектролітів включають для забезпечення розчинності у воді інші гідрофільні структурні елементи, це можуть бути, наприклад, полімерні прості ефіри.

У рамках відповідного даному винаходу способу до розчину, що містить дикарбонову кислоту, яка принаймні кристалізується, додають не менше одного аніонного поліелектроліту. Однак даний винахід припускає, що в якості допоміжних засобів для кристалізації використовуються і суміші з двох або більш різних аніонних поліелектролітів.

При цьому можуть знайти застосування і суміші, одержувані з аніонних поліелектролітів із різними молекулярними масами.

Поліелектроліт добавляють як правило в кількості не менше приблизно 0,01 мільйонної частки з розрахунку на розчин, що кристалізується. Розумна верхня границя для кількості, що добавляється, лежить близько 300 мільйонних часток. Додавання великих кількостей для досягнення відповідного винаходу ефекту також можливі, але це як правило не приводить до поліпшення кристалізату.

У такий спосіб використовуваний у відповідному винаходу спосіб розчин поряд із дикарбоною кислотою, що кристалізується, містить не менше одного аніонного поліелектроліту, кількість якого як правило складає від приблизно 0,001 до приблизно 300 мільйонних часток, переважно ця кількість лежить у межах від приблизно 0,05 до приблизно 200 мільйонних часток або ж від приблизно 0,1 до приблизно 150 мільйонних часток. Особливо переважно використання поліелектроліту в кількості від приблизно 1 до приблизно 80 мільйонних часток. Ці кількісні дані відносяться в кожному випадку до всього розчину, що поступає на кристалізацію.

Приймаючи до уваги те, що в рамках даного винаходу додають невеликі кількості аніонного поліелектроліту і великий надлишок дикарбонової кислоти, що викристалізовується, можна застосовувати й аніонний поліелектроліт із нейтралізованими аніонними групами, з огляду на вкрай малий ступінь забруднення слідами основи, використаної для нейтралізації аніонного поліелектроліту. Однак застосуванню нейтралізованих аніонних поліелектролітів перевага не віддається.

Аніонний поліелектроліт може містити в якості функціональних груп, наприклад, карбоксильні групи, функціональні групи сульфокислот або фосфонових кислот, або ж у ньому може бути присутнім суміш двох або більш таких функціональних груп. Однак краще, щоб аніонний поліелектроліт містив карбоксильні групи або групи сульфокислот, причому карбоксильні групи в рамках даного винаходу краще.

В якості єдиного аніонного поліелектроліту придатний, наприклад, полімеризат, одержуваний із таких мономерів, як акрилова кислота, метакрилова кислота, малеїнова кислота, фумарова кислота, ітаконова кислота або мезаконова кислота або ж співполімеризат, одержуваний із двох або більш цих мономерів, а також співполімеризат, що утвориться з не менше ніж одного з цих мономерів і не менше ніж одного іншого мономера, що не містить карбоксильних груп. Можливо застосування і суміші з двох або більш цих полімеризатів або співполімеризатів.

В якості мономерів без карбоксильних груп придатні, наприклад, вінілацетат, акриламід, ізобутен або інші олефіни, що вступають у реакцію полімеризації. До складу поліелектроліту мономер без вільних карбоксильних груп входить як правило в кількості до приблизно 40мас.%, переважно його частка складає усього лише приблизно 30мас. У відповідних більш кращих випадках його частка може бути і менше, наприклад, приблизно 20мас.%, 15мас.%, 10мас.% або менше, наприклад, усього лише 5мас.% або ще менше.

Для реалізації відповідного винаходу способу переважно, щоб і сам аніонний поліелектроліт був також розчинним в розчиннику, використовуваному для розчинення дикарбонової кислоти. Оскільки його добавляють у невеликих кількостях, немає необхідності в тому, щоб його розчинність відповідала розчинності дикарбонової кислоти або навіть перевищувала її. В окремих випадках можливо додавання аніонних поліелектролітів із невисокою розчинністю.

У кращому варіанті реалізації даного винаходу в якості аніонного поліелектроліту застосовують поліакрилову кислоту з молекулярною масою приблизно 250000.

Згідно із запропонованим у винаході способом дикарбонова кислота кристалізується з розчинника або із суміші розчинників. У рамках даного винаходу суміші розчинників також розглядаються як розчинник, якщо спеціально не обговорене інше.

У принципі для реалізації відповідного винаходу способу придатні всі розчинники, в яких дикарбонова

кислота, що кристалізується, і допоміжний засіб для кристалізації розчинні досить добре. Як правило перевага віддається вибору такого розчинника, в якому дикарбонова кислота при підвищеній температурі показує дуже хорошу розчинність, але її розчинність із зниженням температури знижується і переважно, щоб зниження розчинності було дуже сильним. Для цієї мети можуть бути використані як органічні розчинники, так і вода або суміші води з одним або з декількома органічними розчинниками. Однак у загальному випадку при використанні водних розчинників варто запобігати утворенню декількох фаз розчинників у суміші розчинників.

Якщо згідно з цим для реалізації відповідного винаходу способу використовують суміш води й органічного розчинника або суміш води і декількох органічних розчинників, то органічний розчинник або суміш декількох органічних розчинників повинні бути принаймні обмежено розчинні у воді і тоді їх добавляють до води в таких кількостях, які не викликають поділу на фази. В якості органічних розчинників, що змішуються з водою, застосування можуть знайти, наприклад, такі кетони, як ацетон або метилетилкетон, або ж такі спирти, як метанол або етанол.

Однак у рамках даного винаходу перевага віддається використанню в якості розчинника води.

Як правило кристалізація настає при утворенні пересиченого розчину дикарбонової кислоти. Існують різні можливості створення умов для кристалізації. З одного боку пересичення розчину можна викликати за рахунок зменшення кількості розчинника, наприклад, у результаті безупинного розпарювання розчинника при нормальному або при зниженому тиску.

Ще одна можливість заснована на розчиненні дикарбонової кислоти в розчиннику при підвищеній температурі з подальшим охолодженням розчинника до більш низької температури, при якій відбувається пересичення, що приводить зрештою до кристалізації.

Можна також використовувати обидва способи одночасно. Це означає, що розчин охолоджують до температури, яка лежить нижче тієї температури, при якій проводилося розчинення дикарбонової кислоти, причому ця температура виявляється ще досить високою для того, щоб розчинник випаровувався при нормальному тиску або у вакуумі.

У принципі кристалізація може бути проведена при будь-яких температурах, оскільки вона протікає в основному за рахунок різниці в розчинності в розчиннику при різних температурах або, відповідно, за рахунок зменшення кількості розчинника в результаті його випару. Однак із практичних розумінь переважно вибирати температурний інтервал у межах від приблизно 0°C до приблизно 100°C.

Відповідний винаходу спосіб може бути реалізований на будь-яких розчинах будь-яких органічних дикарбонових кислот в описаних вище розчинниках, переважно у воді. Для одержання таких розчинів дикарбонову кислоту як правило розчиняють при підвищеній температурі в розчиннику. При цьому звичайно дикарбонову кислоту добавляють у такій кількості, яка необхідна для утворення насиченого розчину. Але при бажанні можна працювати і з розчинами, концентрації яких лежать нижче цієї границі насичення.

Якщо в ролі дикарбонової кислоти використовують, наприклад, адипінову кислоту, то кристалізацію рекомендується проводити з розчину адипінової кислоти у воді з концентрацією від приблизно 30 до 60% (приблизно 70 - 95°C).

Кристалізацію викликають охолодженням розчину або розпарюванням розчинника, причому остання операція може проводитися у вакуумі, або ж використовують сполучення обох способів. Перед кристалізацією або під час кристалізації може бути доданий поліелектроліт із молекулярною масою не менше 2000. Переважно поліелектроліт добавляють до початку кристалізації.

Кристалізацію викликають і проводять по періодичній або по безупинній схемі за рахунок розпарювання розчинника, охолодження розчинника або за схемою, заснованою на комбінації цих двох способів. Звичайно густина суспензії при цьому лежить у межах від 30 до 40 мас.% твердої речовини. Одержуваний у такий спосіб кристалізація може бути відділений на центрифугі або на іншій установці для відділення твердої фази, наприклад, на нутч-фільтрі, і після він може бути висушений будь-яким способом. Без додаткової обробки такий кристалізація відрізняється зазначеними вище перевагами.

Відповідний винаходу спосіб може бути реалізований на будь-яких установках, які використовуються для цієї мети.

Ще одним об'єктом даного винаходу є кристалізація дикарбонової кислоти, одержуваний в результаті процесу кристалізації з розчину, що містить принаймні одну органічну дикарбонову кислоту і принаймні один аніонний поліелектроліт із молекулярною масою не менше 2000.

У відповідному винаходу кристалізація дикарбонової кислоти органічна дикарбонова кислота міститься як правило в кількості не менше 99,5 мас.%. Якщо задаються метою одержання кристалізація дикарбонових кислот особливої чистоти, то вміст органічної дикарбонової кислоти може бути відповідно підвищений. Так, наприклад, вміст органічної дикарбонової кислоти у відповідному винаходу кристалізація дикарбонової кислоти може бути приблизно 99,5, 99,9, 99,95 або навіть 99,99 мас.% і ще вище (із розрахунку на суху речовину).

Поряд з органічними дикарбоновими кислотами й аніонними поліелектролітами відповідний винаходу кристалізація дикарбонової кислоти може містити невеликі кількості інших речовин, що представляють собою як правило забруднення. Тоді частка дикарбонової кислоти разом із часткою аніонного поліелектроліту й інших речовин, які можуть міститися в кристалізація, складає 100%.

Переважно, щоб дикарбонова кислота у відповідному винаходу кристалізація була представлена адипіновою кислотою. Тоді інші складові можуть бути представлені, наприклад, звичайними забрудненнями, що утворюються при одержанні адипінової кислоти окисленням суміші циклогексанону і циклогексанолу, наприклад, малеїновою кислотою, глутаровою кислотою, бурштиновою кислотою, капроною кислотою, азотною кислотою і залишками розчинника, наприклад, водою.

При цьому як правило інші складові або забруднення містяться в кристалізаті в кількості біля 1000 мільйонних часток, переважно їх вміст не перевищує 200 мільйонних часток і особливо переважно, коли їх менше приблизно 10 мільйонних часток (із розрахунку на кожну зі складових або на кожне забруднення).

Об'єктом даного винаходу є також застосування аніонного поліелектроліту з молекулярною масою не менше 2000 для одержання кристалізацій дикарбонових кислот.

Подальші приклади призначені для більш детальної ілюстрації відповідного винаходу способу.

Приклад 1

У функціонуючий по безупинній схемі лабораторний кристалізатор об'ємом 1л завантажують розчин адипінової кислоти з концентрацією 35мас.% у воді при температурі 80°C і додають до нього до концентрації 15 мільйонних часток (із розрахунку на весь розчин) поліакриловою кислотою з молекулярною масою 250000. Тиск знижують до 200мбар і за рахунок випару води й охолодження доводять температуру до 60°C, викликаючи утворення твердої речовини. Безупинну кристалізацію продовжують протягом восьми годин до досягнення стаціонарного стану, подаючи свіжий розчин того ж самого складу і періодично відбираючи невеликі кількості суспензії. На завершення випробування суспензію, що міститься в кристалізаторі, протягом трьох хвилин розділяють у центрифугі із сітчастою склянкою при прискоренні 600g. Одержують біля 200г кристалів із залишковою вологістю 3,2% і із середнім розміром кристалів 571мкм. Після висушування протягом півгодини у вакуумі водострумного насоса при температурі 60°C кристали поміщають на збереження в закриті посудину. Через чотири тижні кристалізація, що складається з ізометричних часток, вільно висипається.

На відміну від відомих кристалічних форм адипінової кислоти одержані за даним прикладом кристали при більшому середньому діаметрі помітно більш компактні, це значить, що вони мають меншу поверхню, ніж одержані відомими способами кристали з порівняним середнім діаметром, а їх звернені назовні поверхні являють собою гідрофобні поверхні.

Приклад порівняння

У тому ж самому експерименті без додавання допоміжного засобу для кристалізації утворюється кристалізація у вигляді тонких пластиночок із середнім діаметром усього лише 432мкм і з початковою залишковою вологістю, що дорівнює 4,7%. Він помірно злежується після збереження його в закритій посудині протягом усього лише 24 годин, а через декілька тижнів спостерігається вкрай сильне злежування.

Формула винаходу

1. Спосіб одержання кристалізацій дикарбонових кислот із розчину, що містить не менше ніж одну органічну дикарбонову кислоту, який відрізняється тим, що до розчину до кристалізації або під час кристалізації додають принаймні один аніонний поліелектроліт із молекулярною масою не менше 2000 у кількості від 0,01 до 200 мільйонних часток.

2. Спосіб згідно з п. 1, який відрізняється тим, що принаймні один аніонний поліелектроліт, що додають, являє собою полімеризат, одержаний із мономерної акрилової кислоти, метакрилової кислоти, малеїнової кислоти, фумарової кислоти, ітаконової кислоти або мезаконової кислоти, або являє собою співполімеризат, одержаний із двох або більше цих мономерів, а також співполімеризат, що утворюється з не менше ніж одного з цих мономерів і не менше ніж одного іншого мономера, не містить карбоксильних груп, або ж поліелектроліт, що додають, являє собою суміш із двох або більше цих полімеризатів або співполімеризатів.

3. Спосіб згідно з одним з пп. від 1 до 2, який відрізняється тим, що принаймні один аніонний поліелектроліт має молекулярну масу від 20000 до 2000000, переважно від 100000 до 500000.

4. Спосіб згідно з одним з пп. від 1 до 3, який відрізняється тим, що принаймні один аніонний поліелектроліт є поліакриловою кислотою з молекулярною масою 250000.

5. Спосіб згідно з одним з пп. від 1 до 4, який відрізняється тим, що принаймні один аніонний поліелектроліт застосовують у кількості від 0,1 до 150 мільйонних часток.

6. Спосіб згідно з одним з пп. від 1 до 5, який відрізняється тим, що застосована дикарбонова кислота являє собою адипінову кислоту.

7. Кристалізація дикарбонової кислоти, одержаний в результаті кристалізації розчину, що містить не менше ніж одну органічну дикарбонову кислоту і не менше ніж один аніонний поліелектроліт із молекулярною масою не менше 2000, і при цьому кристалізація дикарбонової кислоти містить менше 25 мільйонних часток ациклічної насиченої монокарбонової кислоти з числом атомів вуглецю від десяти до двадцяти двох або ациклічної насиченої двокарбонової кислоти з числом атомів вуглецю від десяти до чотирнадцяти.

8. Кристалізація дикарбонової кислоти згідно з п. 7, який відрізняється тим, що в його склад входить не менше 99,5 % дикарбонової кислоти.

9. Кристалізація дикарбонової кислоти згідно з пп. 7 або 8, який відрізняється тим, що дикарбонова кислота являє собою адипінову кислоту.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 3, 15.03.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.